

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 5 0 0 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 5 0 0 4]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2571757

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 伊藤 淳二

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 ▲高▼ 友香子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 岩崎 利彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録材料及びインクジェット記録材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液を塗布、乾燥してインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層が、揮発性酸またはその塩と、水溶性多価金属化合物とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項 2】 支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液を塗布、乾燥してインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該塗布液が揮発性酸またはその塩と、水溶性多価金属化合物とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項 3】 支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液を塗布、乾燥してインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層が水溶性多価金属化合物を含有し、かつ該塗布液の pH がインク受容層の膜面 pH よりも 0.2 以上低いことを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項 4】 前記無機微粒子が、気相法シリカであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 5】 前記親水性高分子が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 6】 前記インク受容層が、硼酸またはその塩を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 7】 前記水溶性多価金属化合物を、塗布直前に前記塗布液にインライン添加して製造することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 8】 水溶性多価金属化合物と、揮発性酸またはその塩と、アミノ酸とを含有する混合溶液を、塗布液に添加して製造することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 9】 前記混合溶液を、塗布直前に前記塗布液にインライン添加して製造することを特徴とする請求項 8 に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 10】 前記アミノ酸が、炭素数 11 以下の α -モノアミノモノカルボン酸、 β -モノアミノモノカルボン酸及び γ -モノアミノモノカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 11】 前記水溶性多価金属化合物が、ジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 12】 前記水溶性多価金属化合物が、酢酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム及び塩基性塩化アルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 11 に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 13】 前記支持体が、非吸水性支持体であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料を製造することを特徴とするインクジェット記録材料の製造方法。

【請求項 15】 塗布液の pH が 5.0 以下であり、かつインク受容層の膜面 pH が 4.8 以上であることを特徴とする請求項 14 に記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録材料及びインクジェット記録材料の製造方法に関し、詳しくは、インク吸収性が高く、高湿下における滲み耐性が良好で、微小表面欠陥、ひび割れ故障等の品質低下がなく、長時間にわたって安定した品質を維持しつつ製造可能なインクジェット記録材料及びインクジェット記録材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のインクジェット記録システムの飛躍的な技術革新に伴い、プリント品質は銀塩写真で得られるプリントに匹敵しつつある。インクジェット記録で得られるプリント品質は、主にプリンター、インク、インクジェット記録材料に依存するが、従来、画質面では前二者の技術革新の寄与が大きかったが、最近ではインクジェット記録材料の品質改良に対する重要性も益々高まっている。

【0003】

従来から、銀塩写真プリントに近いプリントをインクジェット記録方式で得る目的で、インクジェット記録材料に対し様々な改良が試みられている。

【0004】

インクジェット記録材料としては、紙等のように支持体自身がインク吸収性であるものと、支持体の上にインク吸収層を設けたものに大きく区分されるが、前者はインクが支持体中に直接浸透するために高い最高濃度が得られなかったり、支持体自身がインク溶媒を吸収して著しい皺を画像上に発生させる（コックリングともいう）ために高級感のあるプリントは得られない。

【0005】

これに対し、支持体がインクを全く吸収しない非吸水性支持体上にインク吸収層を設けたインクジェット記録材料は、上記の欠点が無く高級感のあるインクジェットプリントが得られ好ましい。特に、支持体として、紙の両面をポリエチレン等のポリオレフィン樹脂で被覆した支持体、いわゆるRC紙を用い、その上にインク吸収層を設けたインクジェット記録材料は、プラスチックフィルムに比べ比較的lowコストであること、その重厚感やしなやかさ、平滑性、高光沢性等により、銀塩写真のプリントに近い高級感のあるプリントとして広く普及しはじめている。

【0006】

インクジェット記録においては、通常、水溶性染料が色材として用いられるが、この水溶性染料は親水性が高いため、通常、インクジェット画像を記録後に高湿下に長期間保存したり、または記録面上に水滴が付着した場合に染料が滲みやすくなり、耐水性に課題を残している。

【0007】

この問題を解決する為に、染料固着性物質をインク受容層中に添加しておくことが一般的に行われており、そのような染料固着性物質としては、例えば、表面がカチオン性である無機顔料（アルミナ微粒子等）や分子内に第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマー等が挙げられる。

【0008】

一方、従来より高品質なインクジェット記録材料として、支持体上に、無機微粒子、ヒドロキシル基を有する親水性高分子を用いて多孔質のインク受容層を形成したインクジェット記録材料が広く知られている。

【0009】

これらのインクジェット記録材料の耐水性を改善する目的で、インク吸収層中に水溶性金属化合物を含有させる技術が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、無機微粒子、ヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液にこれらの水溶性金属化合物を添加した場合、塗布液のゲル化、増粘等が起こりやすく高品質の記録材料を安定して生産するのは困難であった。

【0010】

また、水溶性金属化合物をインライン添加する技術が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。この開示された技術により、塗布液のゲル化、増粘等の問題は軽減されるが、ゲル化に関連する化学反応等は依然として存在するためか、微小表面欠陥、ひび割れ等の品質低下が発生し、また長時間にわたって生産を行った場合、前記不具合がより顕在化するばかりか、配管等の壁面に塗布液が強く付着して汚染したり目詰まりを起こすことがあった。

【0011】

一方、インクジェット記録材料の膜面pHを3～5にすることによって、インク吸収性、高湿滲み等を改善する技術が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。また、pKa1.0以上の酸とアルカリ金属との塩を併用することによって、インクジェット記録材料のひび割れや高湿滲み等を改善する技術が開示されている（例えば、特許文献4参照。）。しかしながら、無機微粒子、ヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液の停滞安定性が得られるpH領域と、これを乾燥して得られるインク受容層がインク吸収性に優れるpH領域との

間には大きな乖離があり、上記各技術を用いてもこれらを同時に満足することはできなかった。

【0012】

【特許文献1】

特開 2000-309157号公報 (特許請求の範囲)

【0013】

【特許文献2】

特開 2001-71628号公報 (特許請求の範囲)

【0014】

【特許文献3】

特開 2001-96897号公報 (特許請求の範囲)

【0015】

【特許文献4】

特開 2001-113819号公報 (特許請求の範囲)

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、インク吸収性が高く、高湿下における滲み耐性が良好で、かつ微小表面欠陥、ひび割れ故障等の品質低下がなく、長時間にわたって安定した品質を維持して製造できるインクジェット記録材料及びインクジェット記録材料の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【0018】

1. 支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液を塗布、乾燥してインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層が、揮発性酸またはその塩と、水溶性多価金属化合物とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【0019】

2. 支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液を塗布、乾燥してインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該塗布液が揮発性酸またはその塩と、水溶性多価金属化合物とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【0020】

3. 支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有する塗布液を塗布、乾燥してインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層が水溶性多価金属化合物を含有し、かつ該塗布液のpHがインク受容層の膜面pHよりも0.2以上低いことを特徴とするインクジェット記録材料。

【0021】

4. 前記無機微粒子が、気相法シリカであることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載のインクジェット記録材料。

【0022】

5. 前記親水性高分子が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載のインクジェット記録材料。

【0023】

6. 前記インク受容層が、硼酸またはその塩を含有することを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット記録材料。

【0024】

7. 前記水溶性多価金属化合物を、塗布直前に前記塗布液にインライン添加して製造することを特徴とする前記1～6項のいずれか一項に記載のインクジェット記録材料。

【0025】

8. 水溶性多価金属化合物と、揮発性酸またはその塩と、アミノ酸とを含有する混合溶液を、塗布液に添加して製造することを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載のインクジェット記録材料。

【0026】

9. 前記混合溶液を、塗布直前に前記塗布液にインライン添加して製造するこ

とを特徴とする前記 8 項に記載のインクジェット記録材料。

【0027】

10. 前記アミノ酸が、炭素数 11 以下の α -モノアミノモノカルボン酸、 β -モノアミノモノカルボン酸及び γ -モノアミノモノカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 8 または 9 項に記載のインクジェット記録材料。

【0028】

11. 前記水溶性多価金属化合物が、ジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物であることを特徴とする前記 1～10 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【0029】

12. 前記水溶性多価金属化合物が、酢酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム及び塩基性塩化アルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 11 項に記載のインクジェット記録材料。

【0030】

13. 前記支持体が、非吸水性支持体であることを特徴とする前記 1～12 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料。

【0031】

14. 前記 1～13 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料を製造することを特徴とするインクジェット記録材料の製造方法。

【0032】

15. 塗布液の pH が 5.0 以下であり、かつインク受容層の膜面 pH が 4.8 以上であることを特徴とする前記 14 項に記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【0033】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録材料において、インク受容層に揮発性酸またはその塩と、水溶性多価金属化合物とを含有せしめること、インク受容層を形成する塗布液に揮発性酸またはそ

の塩と、水溶性多価金属化合物とを含有せしめること、あるいはインク受容層が水溶性多価金属化合物を含有し、かつ塗布液のpHをインク受容層の膜面pHよりも0.2以上低く設定することにより、インク吸収性が高く、高湿下における滲み耐性が良好で、かつ微小表面欠陥、ひび割れ故障等の品質低下がなく、長時間にわたって安定した品質を維持して製造できるインクジェット記録材料を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0034】

上記構成に加えて、無機微粒子として気相法シリカを用いること、親水性高分子としてポリビニルアルコールを用いること、インク受容層に硼酸またはその塩を含有すること、水溶性多価金属化合物を塗布直前に塗布液にインライン添加すること、水溶性多価金属化合物としてジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物を、更に好ましくは酢酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム及び塩基性塩化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種を用いること、支持体として非吸水性支持体を用いることにより、本発明の目的効果がより一層発揮できることを見出したものである。

【0035】

以下、本発明の詳細について説明する

本発明のインクジェット記録材料（以下、単に記録材料ともいう）では、支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有するインク受容層を有し、該インク受容層が、揮発性酸またはその塩と、水溶性多価金属化合物とを含有することが特徴である。

【0036】

本発明においては、インク受容層に揮発性酸またはその塩を用いることにより、インク受容層塗布液のpHと作製した記録材料の膜面pHとの関係を、本発明で規定する好ましい条件とすることができる。

【0037】

はじめに、揮発性酸またはその塩について説明する。

本発明に係る揮発性酸とは、水分とともに容易に揮発し、また常圧で分解せず、に揮発する酸を言う。ここで容易に揮発するとは、インクジェット記録材料の製

造工程において、塗布液を塗布以後インク受容層の含水率の低下に伴って、有意に揮発性を確認できることを言う。インクジェット記録材料の塗布、乾燥工程においては、用いる素材、面質などの所望の特性に合わせ種々の温度が選択されるが、本発明においては0～150℃の範囲で揮発性を示す揮発性酸を用いることが好ましい。揮発性酸の揮発性は、例えば、記録材料中に残留する揮発性酸の定量分析を行うことで求めることができる。

【0038】

本発明で用いることのできる揮発性酸の具体例としては、塩酸、硝酸、弗酸、炭酸、及び酢酸などの炭素数10以下の低級脂肪酸などが挙げられる。これらの中でもその揮発性、酸性度、取扱性などの観点から炭酸、酢酸が好ましい。

【0039】

本発明において揮発性酸は、カチオン性化合物との塩の形態で使用することも好ましい。具体例としては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンとの塩、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン等のアルカリ土類金属イオンとの塩、アルミニウムイオン、ジルコニウムイオン、亜鉛イオン等の金属イオン及びこれらの金属イオンを含む錯イオンとの塩、トリエタノールアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等の無機あるいは有機のアンモニウムイオンとの塩、カチオン性基を有する他の有機化合物やポリマーとの塩等が挙げられる。

【0040】

本発明においては、揮発性酸の揮発後に塗布液またはインク受容層の膜面pHが上昇することが好ましく、前記カチオン性化合物としては、揮発性酸よりも揮発度が低い、揮発性酸の酸性度よりもカチオン性化合物の塩基性度の方が高い、などの特性を有するものが好ましく用いられる。好ましいカチオン化合物の具体例としては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられるが、用いる揮発性酸の揮発度及び酸性度、適用する記録材料の製造工程温度、湿度及び製造時間等によって種々の組合せで用いることができる。

【0041】

本発明において、塗布液のpHとは、実際に支持体に塗工される塗布液のpH

を言う。また、複数の塗布液を塗工する場合、全ての塗布液を混合した液の pH をもって、塗布液の pH と定義する。従って、何らかの化合物等をインライン添加により添加して塗工する場合、インライン添加した後の pH を本発明における塗布液の pH とする。

【0042】

本発明においては、後述する無機微粒子、ヒドロキシル基を有する親水性高分子及び水溶性多価金属化合物を含有するインク受容層において、塗布液の pH がインク受容層の膜面 pH よりも 0.2 以上低いことが特徴であり、好ましくは塗布液の pH がインク受容層の膜面 pH よりも 0.2～2.0 低いことである。

【0043】

本発明でいうインク受容層の膜面 pH とは、以下の方法により求めることができる。すなわち、J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 49 に記載の方法に準じて、50 μ l の蒸留水を用い、電極をインク受容層の湿潤膜面に接触させてから 30 秒後に測定して求めることができる。

【0044】

次いで、水溶性多価金属化合物について説明する。

本発明に係る多価金属化合物は、例えば、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、ストロンチウム、バリウム、ニッケル、銅、スカンジウム、ガリウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、スズ、鉛などの金属化合物を挙げることができる。また多価金属化合物は多価金属塩であってもよい。中でもマグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、亜鉛からなる化合物は無色の為好ましく、更には、多価金属化合物がジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物であることが好ましい。

【0045】

本発明で用いることのできるジルコニウム原子またはアルミニウム原子を含む化合物は、無機酸や有機酸の単塩および複塩、有機金属化合物、金属錯体などのいずれであっても良いが、インク吸収層の所望の位置に均一に添加できるものが好ましい。

【0046】

本発明で用いることのできるジルコニウム原子を含む化合物の具体例としては、二フッ化ジルコニウム、三フッ化ジルコニウム、四フッ化ジルコニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸塩（例えば、カリウム塩）、ヘプタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩やアンモニウム塩）、オクタフルオロジルコニウム酸塩（例えば、リチウム塩）、フッ化酸化ジルコニウム、二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、ヘキサクロロジルコニウム酸塩（例えば、ナトリウム塩やカリウム塩）、酸塩化ジルコニウム（例えば、塩化ジルコニル）、二臭化ジルコニウム、三臭化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、臭化酸化ジルコニウム、三ヨウ化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、過酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、p-トルエンスルホン酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硫酸ジルコニルナトリウム、酸性硫酸ジルコニル三水和物、硫酸ジルコニウムカリウム、セレン酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、酢酸ジルコニルアンモニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、リン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニウム、ジルコニウムイソプロピレート、ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセテート、ビス（アセチルアセトナト）ジクロロジルコニウム、トリス（アセチルアセトナト）クロロジルコニウムなどが挙げられる。

【0047】

これらのジルコニウム原子を含む化合物の中でも、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム、乳酸ジルコニル、クエン酸ジルコニルが好ましく、特に酢酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウムが好ましい。

【0048】

本発明で用いることのできるアルミニウム原子を含む化合物の具体例としては、フッ化アルミニウム、ヘキサフルオロアルミン酸（例えば、カリウム塩等）、

塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム（ポリ塩化アルミニウム）、テトラクロロアルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩等）、臭化アルミニウム、テトラブROMOアルミン酸塩（例えば、カリウム塩など）、ヨウ化アルミニウム、アルミン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等）、塩素酸アルミニウム、過塩素酸アルミニウム、チオシアン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン）、硫酸アンモニウムアルミニウム（アンモニウムミョウバン）、硫酸ナトリウムアルミニウム、燐酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、燐酸水素アルミニウム、炭酸アルミニウム、ポリ硫酸ケイ酸アルミニウム、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート、エチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセトネート）等を挙げることができる。これらの中でも、塩化アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硫酸ケイ酸アルミニウムが好ましく、特に好ましくは塩基性塩化アルミニウムである。

【0049】

本発明で用いることのできるマグネシウム原子を含む化合物の具体例としては、フッ化マグネシウム、酢酸マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、ギ酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、チオシアン酸マグネシウム、チオ硫酸マグネシウム、硫化マグネシウム、炭化マグネシウム、リン酸マグネシウムがあげられ、これらの中でも塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウムが好ましい。

【0050】

本発明において、上記説明した多価金属化合物と揮発性酸またはその塩との組合せとしては、多価金属化合物と揮発性酸の場合、多価金属化合物と揮発性酸の塩の場合、多価金属化合物と揮発性酸と揮発性酸の塩の場合が挙げられる。

【0051】

また、本発明においては、多価金属化合物と揮発性酸のそれぞれの効果を単一

の化合物にて発現させる目的で、揮発性酸と多価金属化合物との塩及び錯体の形態で添加することも好ましい態様である。この観点から多価金属化合物の中でも、特に好ましいものは、前述したジルコニウム原子を含む化合物で好ましいものとして例示したもの、アルミニウム原子を含む化合物で好ましいものとして例示したもの、マグネシウム原子を含む化合物で好ましいものとして例示したものの中で、酢酸ジルコニル、酸塩化ジルコニウム、塩基性塩化アルミニウムを挙げることができる。

【0052】

次いで、本発明に係る無機微粒子について説明する。

無機微粒子としては、従来インクジェット記録材料で公知の各種の固体微粒子を用いることができる。

【0053】

無機微粒子の例としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0054】

上記微粒子は、一次粒子のままでバインダー中に均一に分散された状態で用いられることも、また、二次凝集粒子を形成してバインダー中に分散された状態で添加されても良いが、高インク吸収性を達成するという観点においては後者がより好ましい。上記無機微粒子の形状は、本発明では特に制約を受けず、球状、棒状、針状、平板状、数珠状の物であっても良い。

【0055】

無機微粒子は、その平均粒径が3～200 nmのものが好ましい。平均粒径が200 nm以下であれば、記録材料の高光沢性を達成することができ、また、表面での乱反射による最高濃度の低下を防いで鮮明な画像を得ることができる。

【0056】

本発明に係る無機微粒子としては、無機微粒子と少量の有機物（低分子化合物でも、高分子化合物でもよい）とからなる複合粒子でも、実質的には無機微粒子と見なす。この場合も乾燥被膜中に観察される最高次粒子の粒径をもってその無機微粒子の粒径とする。

【0057】

上記無機微粒子と少量の有機物との複合粒子における有機物／無機微粒子の質量比は概ね $1/100 \sim 1/4$ である。

【0058】

本発明に係る無機微粒子としては、低コストであることや高い反射濃度が得られる観点から低屈折率の微粒子であることが好ましく、シリカ、中でも気相法で合成されたシリカがより好ましい。

【0059】

また、カチオン表面処理された気相法シリカ、カチオン表面処理されたコロイダルシリカ及びアルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等も用いることができる。

【0060】

インク吸収層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、親水性バインダーの種類に大きく依存するが、一般には記録材料 1 m^2 当たり、通常 $3 \sim 30\text{ g}$ 、好ましくは $5 \sim 25\text{ g}$ である。インク吸収層に用いられる無機微粒子とポリビニルアルコールの比率は質量比で通常 $2:1 \sim 20:1$ であり、特に $3:1 \sim 10:1$ であることが好ましい。

【0061】

無機微粒子の添加量に従い、インク吸収容量も増加するが、カールやひび割れ等が悪化しやすいため、空隙率のコントロールにより容量を増加させる方法が好ましい。好ましい空隙率は $40 \sim 85\%$ である。空隙率は選択する無機微粒子、バインダーの種類によって、あるいはそれらの混合比によって、またはその他の添加剤の量によって調節することができる。

【0062】

ここでいう空隙率とは、空隙層の体積における空隙の総体積の比率であり、その層の構成物の総体積と層の厚さから計算で求められる。また空隙の総体積は、ブリストー測定による飽和転移量、吸水量測定などによって簡易に求められる。

【0063】

次いで、ヒドロキシル基を有する親水性高分子（以下、親水性バインダーともいう）の詳細について説明する。

【0064】

本発明でいう親水性とは、単に水に可溶である他に、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチル等の水混和性の有機溶媒と水との混合溶媒に可溶であることを言う。この場合、水混和性の有機溶媒の比率は、全溶媒量に対して通常50質量%以下である。また、親水性高分子とは、上記溶媒に室温で通常1質量%以上溶解するものを言い、より好ましくは3質量%以上溶解するものである。

【0065】

インクジェット記録材料で用いられている親水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、カゼイン、澱粉、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、プルラン、水溶性ポリビニルブチラル等親水性ポリマーが挙げられるが、本発明においてはヒドロキシル基を有する親水性高分子を用いることが特徴の1つであり、ヒドロキシル基を有する親水性高分子がポリビニルアルコールであることが特に好ましい。

【0066】

このポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0067】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が1000以上のものが好ましく用いられ、特に、平均重合度が1500～5000のものが好ましく用いられ、更に、ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0068】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0069】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2，2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3，3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（2-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1，1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0070】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

【0071】

アニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平1-206088号に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号及び同63-307979号に記載されているようなビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平7-285265号の記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコー

ルが挙げられる。

【0072】

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号に記載されているような疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0073】

更に、変性ポリビニルアルコールとして、シリル基で変性したポリビニルアルコールも本発明ではポリビニルアルコールに含まれる。

【0074】

また、ポリビニルアルコールは重合度、ケン化度や変性等の種類違いのものを2種類以上併用してもよい。

【0075】


また、ポリビニルアルコールと共に、ゼラチン、ポリエチレンオキサイドまたはポリビニルピロリドンを用いることもできるが、これらの親水性ポリマーはポリビニルアルコールに対して好ましくは0~50質量%、特に好ましくは0~20質量%の範囲で用いることができる。

【0076】

本発明のインクジェット記録材料においては、上記ヒドロキシル基を有する親水性高分子とともに、カチオン性ポリマーを用いることができる。

【0077】

本発明に使用できるカチオン性ポリマーの例としては、ポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミドポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロルヒドリン・ジアルキルアミン付加重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・SO₂共重合物、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合物、ポリビニルピリジン、ポリアミジン



、キトサン、カチオン化澱粉、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合物、(2-メタクロイルオキシエチル)トリメチルアンモニウムクロライド重合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート重合物、などが挙げられる。

【0078】

または、化学工業時報平成10年8月15, 25日に述べられるカチオン性ポリマー、三洋化成工業株式会社発行「高分子薬剤入門」に述べられる高分子染料固着剤が例として挙げられる。

【0079】

本発明に使用できるカチオン性ポリマーの平均分子量としては2000～50万の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、3000～10万の範囲である。

【0080】

平均分子量とは数平均分子量のことであり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーから求めたポリエチレングリコール換算値を言う。

【0081】

本発明に使用できるカチオン性ポリマーは、塗布液に添加してから塗布乾燥してもよいし、多孔質層塗布乾燥後の被膜にその水溶液を含浸させて添加してもよい。また、多孔質層塗布後乾燥前に添加する方法も挙げられる。多孔質層塗布後乾燥前に添加する方法としては、カーテン塗布、スプレー塗布、その他の方法が考えられる。

【0082】

また、本発明に使用できるカチオン性ポリマーを塗布液にあらかじめ添加する場合、均一に塗布液に添加するのみならず、無機微粒子とともに複合粒子を形成する形で添加してもよい。無機微粒子とカチオン性ポリマーによって複合粒子を作製する方法としては、無機微粒子にカチオン性ポリマーを混合し吸着被覆させる方法、その被覆粒子を凝集させてより高次の複合粒子を得る方法、さらには混合して得られる粗大粒子を分散機によって、より均一な複合粒子にする方法などが挙げられる。

【0083】

本発明に使用できるカチオン性ポリマーは概ね水溶性基を有するために水溶性を示すが、例えば共重合成分の組成によって水に溶解しないことがある。製造の容易性から水溶性であることが好ましいが、水に難溶であっても水混和性有機溶媒を用いて溶解し使用することも可能である。

【0084】

ここで水混和性有機溶媒とは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド等のアミド類など、水に対して概ね10%以上溶解し得る有機溶媒を言う。この場合、有機溶媒の使用量は水の使用量以下であることが好ましい。

【0085】

カチオン性ポリマーはインクジェット記録材料1m²当たり通常0.1～10g、好ましくは0.2～5gの範囲で用いられる。

【0086】

本発明においては、インク受容層が硼酸またはその塩を含有していることが好ましい。

【0087】

本発明に使用される硼酸またはその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸及びその塩で、具体的にはオルト硼酸、二硼酸、メタ硼酸、四硼酸、五硼酸、八硼酸及びそれらの塩が含まれる。

【0088】

上記硼酸またはその塩の使用量は、ポリビニルアルコールのケン化度や重合度、無機微粒子の種類やポリビニルアルコールに対する比率、カチオン性ポリマーの種類や量、さらには塗布液のpH等により変化するが、通常ポリビニルアルコール1g当たり20～500mg、好ましくは50～300mgである。

【0089】

次いで、本発明に係るアミノ酸について説明する。

本発明でいうアミノ酸とは、同一分子内にアミノ基とカルボキシル基を有する

化合物であり、 α -、 β -、 γ -などいずれのタイプのアミノ酸でもよい。アミノ酸には光学異性体が存在するものもあるが、本発明においては光学異性体による効果の差はなく、いずれの異性体も単独であるいはラセミ体で使うことができる。

【0090】

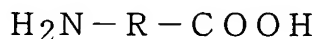
本発明に係るアミノ酸の詳しい解説は、化学大辞典 1 縮刷版（共立出版；昭和 35 年発行）268 頁～270 頁の記載を参照することができる。

【0091】

本発明に係るアミノ酸として、下記一般式（1）で表されるアミノ酸が好ましい。

【0092】

一般式（1）



一般式（1）において、R は任意の置換基を表し、炭素数が 11 以下の置換基が好ましく、更に好ましくは炭素数が 8 以下の置換基である。

【0093】

具体的に好ましいアミノ酸として、アミノカルボン酸、グリシン、アラニン、バリン、 α -アミノ酪酸、 γ -アミノ酪酸、 β -アラニン、タウリン、セリン、 ϵ -アミノ- n -カプロン酸、ロイシン、ノルロイシン、フェニルアラニンを挙げることができる。このうち、特に好ましいのは、炭素数 11 以下の α -モノアミノモノカルボン酸、 β -モノアミノモノカルボン酸及び γ -モノアミノモノカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種である。

【0094】

次に、本発明のインクジェット記録材料に用いられる支持体について説明する。

【0095】

本発明のインクジェット記録材料の支持体は、特に制限はないが、好ましくは非吸水性の支持体である。吸水性支持体を用いた場合、ジルコニウムまたはアルミニウム原子を含む化合物がインク吸収層を形成する際、またはその後の保存時

に支持体中に拡散して本発明の効果を十分に発揮することができない。

【0096】

本発明に用いられる非吸水性支持体としては、プラスチック樹脂フィルム支持体、あるいは紙の両面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。プラスチック樹脂フィルム支持体としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリスチレンフィルムあるいはこれらの積層したフィルム支持体等が挙げられる。これらのプラスチック樹脂フィルムは、透明または半透明なものも使用できる。

【0097】

本発明においては、プリント時のコックリング（しわ）が発生しない非吸水性支持体が好ましく、特に好ましい支持体は、紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した支持体であり、最も好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。

【0098】

以下、本発明で特に好ましい支持体である紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

【0099】

本発明に係る支持体で用いられる紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSP及び／またはLDPの比率は10～70%が好ましい。上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0100】

紙中には、例えば、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸

カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

【0101】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

【0102】

紙の坪量は50～250gが好ましく、特に、70～200gが好ましい。紙の厚さは50～210 μ mが好ましい。

【0103】

紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して、高平滑性を与えることもできる。紙密度は0.7～1.2g/cm³(JIS P 8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS P 8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0104】

紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。

【0105】

紙のpHは、JIS P 8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、pH5～9であることが好ましい。

【0106】

次に、この紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。

この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【0107】

以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。

紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）、または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0108】

特に、塗布層側のポリオレフィン層は、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね1～20%、好ましくは2～15%である。

【0109】

ポリオレフィン層中には、白地の調整を行うための耐熱性の高い着色顔料や蛍光増白剤を添加することができる。

【0110】

着色顔料としては、例えば、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンブルー、セルリアン、タンゲステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノンブルー等が挙げられる。

【0111】

蛍光増白剤としては、例えば、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

【0112】

紙の表裏のポリエチレンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で、低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15～50 μ m、バック層側で10～40 μ mの範囲である。表裏のポリエチレンの比率はインク受容層の種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表／裏のポリエチレンの比率は、厚みで概ね3／1～1／3である。

【0113】

次に、本発明のインクジェット記録材料の製造方法について説明する。

本発明のインクジェット記録材料において、上記説明した各構成要素からなるインク受容層の他に、下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の層を支持体上に塗布する方法は、公知の方法から適宜選択して行うことができる。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0114】

塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0115】

本発明のインクジェット記録材料の製造方法において、塗布液のpHが5.0以下であり、かつインク受容層の膜面pHが4.8以上であることが好ましい。

【0116】

また、本発明のインクジェット記録材料においては、水溶性多価金属化合物、あるいは水溶性多価金属化合物と、揮発性酸またはその塩と、アミノ酸とを含有する混合溶液を塗布直前に前記塗布液にインライン添加して製造することが好ましい。これらの各添加剤をインライン添加することにより、塗布液の他の構成要素との停滞保存時の相互作用を防止することができ、塗布液安定性を向上させるとともに、本発明に係る各添加剤の目的効果をいかに発揮させることができる。

【0117】

本発明において、上記各添加剤のインライン添加方法としては、塗布装置で支持体上に塗布する直前に、コーターへ主液として、例えば、インク受容層塗布液を供給する配管中に、副液として上記各溶液を送液管を合流させて混合し添加する方法である。

【0118】

インライン添加を行う地点の下流側には、インライン混合装置を設けることが好ましく、インライン混合装置としては一般によく知られているスタチックミキサー（静止型混合器）が特に好ましい。スタチックミキサーについては、N. Harmby, M. F. Edwards, A. W. Nienow 著、高橋幸司訳「液体混合技術」（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されており、それを参考にすることができ、具体的には、例えば、東レエンジニアリング製のスタチックミキサー、Kenics 社（アメリカ）製のスタティックミキサー、Sulger 社（スイス）製のスタティックミキシングエレメント SMV 型、晃立工業社製のシマザキパイプミキサー、SWJ（東レ静止型管内混合器 Hi-Mixer）、ノリタケ社製のスタティックミキサー N10 等のインラインミキサー等が好ましく用いられる。

【0119】

なお、本発明のインクジェット記録材料は、特に水溶性染料インクを用いたインクジェット記録において特に効果が大きく好ましいが、顔料インクを用いたインクジェット記録でも使用することが出来る。

【0120】

本発明のインクジェット記録材料を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が好ましく用いられる。

【0121】

上記水性インクとは、下記着色剤及び溶媒、その他の添加剤を有する記録液体である。着色剤としては、インクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料、あるいは水分散性顔料が使用できる。

【0122】

水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポ

リエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0123】

その他の水性インクの添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤、等が挙げられる。

【0124】

水性インク液は、記録材料に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、通常、0.025～0.06 N/m、好ましくは0.03～0.05 N/mの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。上記インクのpHは、好ましくは5～10であり、特に好ましくは6～9である。

【0125】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は、特に断りの無い限り質量%を表す。

【0126】

実施例 1

《インクジェット記録材料の作製》

〔シリカ分散液の調製〕

（シリカ分散液D-1の調製）

予め均一に分散されている一次粒子の平均粒径が約 $0.007\ \mu\text{m}$ の気相法シリカ（日本アエロジル社製；アエロジル 300）を 25% 含むシリカ分散液 B-1（pH 2.6、エタノール 0.5% 含有）の 400 L を、カチオン性ポリマー P-1 を 12%、n-プロパノールを 10% およびエタノールを 2% 含有する水溶液 C-1（pH 2.5、サンノプロコ社製の消泡剤 SN-381 を 2 g 含有）の 110 L に、室温で 3000 rpm で攪拌しながら添加した。

【0127】

次いで、上記溶液に、硼酸と硼砂の 1：1 の質量比の混合水溶液 A-1（各々 3% の濃度）54 L を攪拌しながら、徐々に添加した。

【0128】

次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで $3\ \text{kN}/\text{cm}^2$ の圧力で分散し、全量を純水で 630 L に仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液 D-1 を得た。

【0129】

（シリカ分散液 D-2 の調製）

上記シリカ分散液 B-1 の 400 L を、カチオン性ポリマー P-2 を 12%、n-プロパノール 10% およびエタノールを 2% 含有する水溶液 C-2（pH = 2.5）の 120 L に、室温で 3000 rpm で攪拌しながら添加し、次いで、上記混合水溶液 A-1 の 52 L を攪拌しながら徐々に添加した。次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで、 $3\ \text{kN}/\text{cm}^2$ の圧力で分散し、全量を純水で 630 L に仕上げて、ほぼ透明なシリカ分散液 D-2 を得た。

【0130】

上記シリカ分散液 D-1、D-2 は、調製後に $30\ \mu\text{m}$ の濾過精度を有するアドバンテック東洋社製の TCP-30 タイプのフィルターを用いて濾過を行った。

【0131】

（オイル分散液の調製）

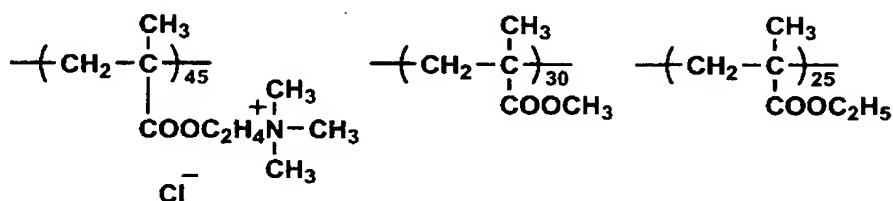
ジイソデシルフタレート 20 kg と酸化防止剤（AO-1）20 kg とを 45 kg の酢酸エチルに加熱溶解し、酸処理ゼラチン 8 kg、カチオン性ポリマー P

ー1を2.9kgおよびサポニン5kgとを含有するゼラチン水溶液210Lと55℃で混合し、高圧ホモジナイザーで乳化分散した後、全量を純水で300Lに仕上げて、オイル分散液を調製した。

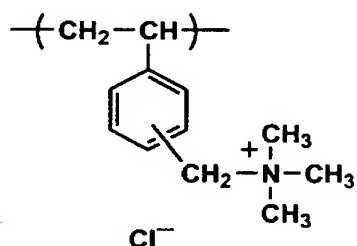
【0132】

【化1】

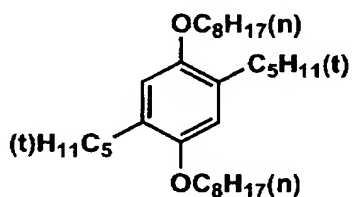
カチオン性ポリマーP-1



カチオン性ポリマーP-2



酸化防止剤(AO-1)



【0133】

〔インク受容層塗布液の調製〕

上記調製した各分散液を使用して、以下に記載の各添加剤を順次混合して、多孔質インク受容層用の各塗布液を調製した。なお、各添加量は塗布液1L当りの量で表示した。

【0134】

(第1層用塗布液:最下層)

シリカ分散液D-1	580ml
ポリビニルアルコール (クラレ社製; PVA203) 10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール (平均重合度: 3800 ケン化度88%) 5%水溶液	290ml
オイル分散液	30ml
ラテックス分散液 (昭和高分子社製 AE-803)	42ml
エタノール	8.5ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0135】

(第2層用塗布液)

シリカ分散液D-1	580ml
ポリビニルアルコール (クラレ社製; PVA203) 10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール (平均重合度: 3800 ケン化度88%) 5%水溶液	270ml
オイル分散液	20ml
ラテックス分散液 (昭和高分子社製 AE-803)	22ml
エタノール	8ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0136】

(第3層用塗布液)

シリカ分散液D-2	630ml
ポリビニルアルコール (クラレ社製; PVA203) 10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール (平均重合度: 3800 ケン化度88%) 5%水溶液	270ml
オイル分散液	10ml
ラテックス分散液 (昭和高分子社製 AE-803)	5ml
エタノール	3ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0137】

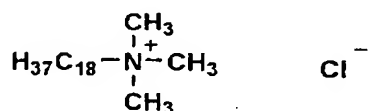
(第4層用塗布液: 最上層)

シリカ分散液D-2	660 ml
ポリビニルアルコール (クラレ社製; PVA 203) 10%水溶液	5 ml
ポリビニルアルコール平均重合度: 3800 ケン化度88%) 5%水溶液	250 ml
カチオン型界面活性剤-1の4%水溶液	3 ml
サポニンの25%水溶液	2 ml
エタノール	3 ml
純水で全量を1000 mlに仕上げた。	

【0138】

【化2】

カチオン型界面活性剤-1



【0139】

上記調製した各塗布液は、調製後に20 μmの濾過精度を持つアドバンテック東洋社製のTCPD-30フィルターで濾過した後、TCPD-10フィルターで濾過した。

【0140】

〔記録材料の作製〕

(記録材料1の作製)

上記調製した40℃の各塗布液を、下記の湿潤膜厚となる塗布条件で両面にポリエチレンを被覆した紙支持体上に、スライドホッパー型コーターを用いて4層同時塗布した。

【0141】

〈湿潤膜厚〉

第1層：42 μm

第2層：39 μm

第3層：44 μm

第4層：38 μm

なお、上記紙支持体は幅が約1.5m、長さが約4000mのロール状に巻かれた下記の支持体を用いた。

【0142】

使用した紙支持体は、含水率が8%で、坪量が170gの写真用原紙表面を、アナターゼ型酸化チタンを6%含有するポリエチレンを厚さ35 μm で押し出し溶融塗布し、裏面には厚さ40 μm のポリエチレンを厚さ35 μm で押し出し溶融塗布した。表面側はコロナ放電した後、ポリビニルアルコール（クラレ社製PVA235）を記録媒体1m²当り0.05gになるように下引き層を塗布し、裏面側にはコロナ放電した後、Tgが約80℃のスチレン-アクリル酸エステル系ラテックスバインダー約0.4g、帯電防止剤（カチオン性ポリマー）0.1gおよび約2 μm のシリカ0.1gをマツト剤として含有するバック層を塗布した。

【0143】

インク受容層塗布液を、上記支持体上に塗布した後の乾燥は、5℃に保った冷却ゾーンを15秒間通過させて膜面の温度を13℃にまで低下させた後、複数設けた乾燥ゾーンにて20～40℃の温風を6～7分間吹付けて乾燥を行った後、ロール状に巻き取って比較の記録材料1を得た。

【0144】

（記録材料2の作製）

上記記録材料1の作製において、第4層の塗布液に酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマー（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾールZC-2）の付き量が0.5g/m²になるように添加した以外は同様にして、記録材料2を作製した。

【0145】

（記録材料3の作製）

上記記録材料 2 の作製において、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるようにトリエタノールアミンを用いて調整した以外は同様にして記録材料 3 を作製した。

【0146】

(記録材料 4 の作製)

記録材料 3 の作製において、トリエタノールアミンの添加量を適宜変更して、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 5.1 になるようにした以外は同様にして、記録材料 4 を作製した。

【0147】

(記録材料 5 の作製)

上記記録材料 2 の作製において、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるようにパラトルエンスルホン酸ナトリウムを用いて調整した以外は同様にして記録材料 5 を作製した。

【0148】

(記録材料 6 の作製)

記録材料 5 の作製において、パラトルエンスルホン酸ナトリウムの添加量を適宜変更して、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 5.1 になるようにした以外は同様にして、記録材料 6 を作製した。

【0149】

(記録材料 7 の作製)

上記記録材料 2 の作製において、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるように炭酸水素ナトリウムを用いて調整した以外は同様にして記録材料 7 を作製した。

【0150】

(記録材料 8 の作製)

上記記録材料 2 の作製において、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるように炭酸ナトリウムを用いて調整した以外は同様にして記録材料 8 を作製した。

【0151】

(記録材料 9 の作製)

上記記録材料 2 の作製において、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるように酢酸ナトリウムを用いて調整した以外は同様にして記録材料 9 を作製した。

【0152】

(記録材料 10 の作製)

前記記録材料 1 の作製において、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマー（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール ZC-2）及びグリシンの付き量がそれぞれ 0.5 g/m^2 、 0.2 g/m^2 になるように調合し事前に十分混合した溶液を準備し、これに第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるよう所定量の酢酸ナトリウムを混合した後、第 4 層の塗布液にこの溶液を添加した以外は同様にして、記録材料 10 を作製した。

【0153】

(記録材料 11 の作製)

記録材料 10 の作製において、グリシンに代えて β -アラニンを 0.2 g/m^2 用いた以外は同様にして、記録材料 11 を作製した。

【0154】

(記録材料 12 の作製)

記録材料 10 の作製において、グリシンに代えて γ -アミノ酪酸を 0.2 g/m^2 用いた以外は同様にして、記録材料 12 を作製した。

【0155】

《記録材料の評価》

以上のようにして作製した記録材料 1～12 について、以下の各特性評価を行った。

【0156】

〔膜面 pH の測定〕

J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 49 に記載の方法に準じて、 $50 \mu\text{l}$ の蒸留水を用いて、電極をインク受容層の湿潤膜面に接触させてから 30 秒後に測定して求めた。

【0 1 5 7】

〔インク吸収性の評価〕

各記録材料に、セイコーエプソン社製のインクジェットプリンターPM900Cを用いて緑のベタ印字を行い、印字直後の印字部分を指でこすって画像の乱れを目視観察し、下記の基準に則りインク吸収性の評価を行った。

【0 1 5 8】

- ：印字画像表面を指で擦っても、ほとんど画像の乱れは認められない
- △：印字画像表面を指で擦ると、やや画像が乱れて汚れが指にやや付着する
- ×：印字画像表面を指で擦ると、画像が乱れて汚れが指に付着する

〔滲み耐性の評価〕

各記録材料に、セイコーエプソン社製のインクジェットプリンターPM920Cを用いて、赤のベタプリント上に線幅が約0.3mmのブラックラインをプリントし、50℃、相対湿度85%で3日間保存した。保存前後で線幅をマイクロデンストメーターで測定（反射濃度が最大濃度の50%部分の幅を線幅とした）し、滲み率（保存後の線幅／保存前の線幅）を求め、下記の基準に則り滲み耐性の評価を行った。

【0 1 5 9】

- ：滲み率が1.0～1.20倍
- △：滲み率が1.21倍～1.50倍
- ×：滲み率が1.51倍以上

〔ひび割れ耐性の評価〕

各記録材料の塗布面0.1m²について、ルーペを用いてひび割れの状態を目視観察し、下記の基準に則りひび割れ耐性の評価を行った。

【0 1 6 0】

- ◎：ひび割れがほとんど観察されない
- ：0.5mm未満の微小なひび割れが数点観察される
- △：0.5mm以上の粗大なひび割れが数点観察される
- ×：0.5mm以上の粗大なひび割れが全面に観察される

〔表面欠陥耐性の評価〕

各記録材料の塗布面 0.1 m^2 について、ルーペを用いて微小なゲル化物等の表面欠陥の発生状態を目視観察し、下記の基準に則り表面欠陥耐性の評価を行った。

【0161】

- ◎：表面欠陥がほとんど観察されない
- ：0.5 mm未満の微小な表面欠陥が観察される
- △：0.5 mm以上1.0 mm未満の表面欠陥が観察される
- ×：1.0 mm以上の粗大な表面欠陥が観察される

〔増粘耐性の評価〕

各記録材料の作製に用いた各第4層用塗布液について、調液直後の粘度及び40℃で3時間放置した後の粘度を落下式粘度計にて測定し、下記の基準に則り増粘耐性の評価を行った。

【0162】

- ：粘度の変動幅が $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満
- △：粘度の変動幅が $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満
- ×：粘度の変動幅が $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上

〔コーター汚れ耐性の評価〕

各記録材料の塗布液を、記録材料の作製条件と同様の流量で10分間流した後、スライドホッパー型コーター上部及び内部の汚れ具合を目視観察し、下記の基準に則りコーター汚れ耐性の評価を行った。

【0163】

- ：40℃の水を流すだけでほぼ付着物がなくなる
- △：40℃の水をかけながら軽くこすると付着物がとれる
- ×：コーター表面に強固な付着物の膜があり、40℃の水をかけながら強くこすらないと付着物がとれない

以上により得られた各評価結果を、表1に示す。

【0164】

【表 1】

記録材料 番号	塗布液 pH	膜面 pH	各評価結果						備考
			インク吸収性	しみ耐性	ひび割れ耐性	表面欠陥耐性	増粘耐性	コーター汚れ耐性	
1	4.3	4.4	×	×	◎	◎	○	○	比較例
2	4.1	4.2	×	○	△	△	△	△	比較例
3	4.5	4.5	△	○	△	△	△	△	比較例
4	5.1	5.1	○	○	×	×	×	×	比較例
5	4.5	4.6	△	○	△	△	△	△	比較例
6	5.1	5.2	○	○	×	×	×	×	比較例
7	4.5	5.1	○	○	△	△	△	△	本発明
8	4.5	5.2	○	○	△	△	△	△	本発明
9	4.5	5.2	○	○	△	△	△	△	本発明
10	4.5	5.2	○	○	○	○	○	○	本発明
11	4.5	5.2	○	○	○	○	○	○	本発明
12	4.5	5.2	○	○	○	○	○	○	本発明

【0165】

表 1 から明らかなように、記録材料 1 と記録材料 2 を比較すると、十分なしみ

耐性を得るためには水溶性多価金属化合物が必要であることが分かる。また、記録材料 3 と記録材料 4、及び記録材料 5 と記録材料 6 の結果比較より、膜面 pH を 4.8 以上とすることで十分なインク吸収性を得ることができ、塗布液の pH を 5.0 以下とすることでひび割れ、表面欠陥、増粘性、コーター汚れを軽減できることが分かる。しかしながら、揮発性酸を使用していないこれらの記録材料では、膜面 pH と塗布液の pH をこれらの特性を改善できる範囲に維持することはできない。

【0166】

一方、揮発性酸の塩を使用している記録材料 7～12 では、塗布液の pH を膜面 pH よりも 0.2 以上低くすることが可能であり、ひび割れ、表面欠陥、増粘性、コーター汚れを軽減しつつ、高いインク吸収性と滲み耐性を実現できることがわかる。特に、水溶性多価金属化合物、アミノ酸、揮発性酸を事前に混合してから塗布液に添加して作製している記録材料 10～12 では、ひび割れ、表面欠陥、増粘性、コーター汚れの各特性を更に改善できることが分かる。

【0167】

実施例 1 においては、記録材料 1～12 の製造工程において、低い温度で塗布、乾燥しているため、酸塩化ジルコニウム系化合物を揮発性酸含有物質として作用させていないが、製造時の温度、湿度、時間等を調節することによって、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマーを揮発性酸含有物質として機能させることも可能である。

【0168】

実施例 2

〔記録材料 13 の作製〕

実施例 1 に記載の記録材料 1 の作製において、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマー（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール ZC-2）の付き量が 0.5 g/m^2 になるようにインライン添加液を調合し、第 4 層の塗布液に塗布直前にスタチックミキサーを用いてインライン添加した以外は同様にして、記録材料 13 を作製した。

【0169】

〔記録材料 14 の作製〕

実施例 1 に記載の記録材料 1 の作製において、酢酸ジルコニル（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール Z A）の付き量が 0.5 g/m^2 になるようにインライン添加液を調合し、第 4 層の塗布液に塗布直前にスタチックミキサーを用いてインライン添加した以外は同様にして、記録材料 14 を作製した。

【0170】

〔記録材料 15 の作製〕

記録材料 1 の作製において、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるようにトリエタノールアミンを混合した後、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマー（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール Z C-2）の付き量が 0.5 g/m^2 になるようにインライン添加液を調合し、この液を第 4 層の塗布液にインライン添加した以外は同様にして、記録材料 15 を作製した。

【0171】

〔記録材料 16 の作製〕

記録材料 15 の作製において、トリエタノールアミンの添加量を適宜調整して、第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH を 5.1 に変更した以外は同様にして、記録材料 16 を作製した。

【0172】

〔記録材料 17 の作製〕

実施例 1 に記載の記録材料 1 の作製において、酢酸ジルコニル（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール Z A）及びグリシンの付き量がそれぞれ 0.5 g/m^2 、 0.2 g/m^2 になるようにインライン添加液を調合し、これを塗布直前に、第 4 層の塗布液にスタチックミキサーを用いてインライン添加した以外は同様にして、記録材料 17 を作製した。

【0173】

〔記録材料 18 の作製〕

実施例 1 に記載の記録材料 1 の作製において、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマー（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール Z C-2）の付き量が 0.5 g/m^2 になるようにインライン添加液を調合し、これに第 1 層～第 4 層の

塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるようにパラトルエンスルホン酸ナトリウムを混合した後、この溶液を塗布直前に第 4 層の塗布液にスタチックミキサーを用いてインライン添加した以外は同様にして、記録材料 18 を作製した。

【0174】

〔記録材料 19 の作製〕

上記記録材料 18 の作製において、パラトルエンスルホン酸ナトリウムに代えて酢酸ナトリウムを用いた以外は同様にして、記録材料 19 を作製した。

【0175】

〔記録材料 20 の作製〕

実施例 1 に記載の記録材料 1 の作製において、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマー（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール ZC-2）及びグリシンの付き量がそれぞれ 0.5 g/m^2 、 0.2 g/m^2 になるようにインライン添加液を調合し、これに第 1 層～第 4 層の塗布液を混合した液の pH が 4.5 になるように酢酸ナトリウムを混合した後、この溶液を塗布直前に第 4 層の塗布液にスタチックミキサーを用いてインライン添加した以外は同様にして、記録材料 20 を作製した。

【0176】

〔記録材料 21 の作製〕

記録材料 20 の作製において、グリシンに代えて β -アラニンを 0.2 g/m^2 用いた以外は同様にして、記録材料 21 を作製した。

【0177】

〔記録材料 22 の作製〕

記録材料 20 の作製において、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマー（第一稀元素化学工業（株）製；ジルコゾール ZC-2）に代えて、ポリ塩化アルミニウム（多木化学（株）製；タキバイン #1500）を 0.5 g/m^2 、グリシンに代えて γ -アミノ酪酸を 0.2 g/m^2 用いた以外は同様にして、記録材料 22 を作製した。

【0178】

《記録材料の評価》

以上のようにして作製した記録材料 1 3 ~ 2 2 と、実施例 1 で作製した記録用紙 1 について、実施例 1 と同様にして、膜面 p H、インク吸収性、滲み耐性、ひび割れ耐性、表面欠陥耐性、増粘耐性、コーター汚れ耐性の各評価を行い、得られた結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 9 】

【表 2】

記録材料 番号	塗布液 pH	膜面 pH	各評価結果						備考
			インク吸収性	しみ耐性	ひび割れ耐性	表面欠陥耐性	増粘耐性	コーター汚れ耐性	
1	4.3	4.4	×	×	◎	◎	○	○	比較例
13	4.1	4.2	×	○	△	△	○	△	比較例
14	4.0	5.1	○	○	○	○	○	○	本発明
15	4.5	4.5	△	○	△	△	○	△	比較例
16	5.1	5.2	○	○	×	×	○	×	比較例
17	4.4	5.3	○	○	◎	◎	○	○	本発明
18	4.5	4.6	△	○	△	△	○	△	比較例
19	4.5	5.1	○	○	◎	◎	○	○	本発明
20	4.5	5.2	○	○	◎	◎	○	○	本発明
21	4.5	5.4	○	○	◎	◎	○	○	本発明
22	4.5	5.2	○	○	◎	◎	○	○	本発明

【0180】

表 2 より明らかなように、記録材料 1 と記録材料 13、14 及び 19 を比較す

ると、水溶性多価金属化合物をインライン添加することで、塗布液の増粘性を抑制しながら滲み耐性を得ることができることが分かる。特に、記録材料 14 では、塗布液の pH を膜面 pH より 0.2 以上低くすることで、インク吸収性、滲み耐性、ひび割れ耐性、表面欠陥耐性、増粘耐性、コーター汚れ耐性の各特性を十分なレベルに維持することができる。これに対し、記録材料 15、16 及び 18 では、塗布液の pH と膜面 pH の差が 0.2 以下であり、水溶性多価金属化合物をインライン添加することで塗布液の増粘性は抑制できているものの、インク吸収性とひび割れ耐性、表面欠陥耐性、コーター汚れ耐性の各特性を両立することができていないことが分かる。

【0181】

また、記録材料 17、20、21 及び 22 の結果から、水溶性多価金属化合物、アミノ酸、揮発性酸を事前に混合し、これをインライン添加液として添加することにより、優れたひび割れ耐性、表面欠陥耐性を実現できると共に、その他の諸特性を十分なレベルに維持することができることが分かる。

【0182】

実施例 2 においても実施例 1 と同様に、記録材料 1、13～22 の製造工程において、低い温度で塗布、乾燥しているため、酸塩化ジルコニウム系活性無機ポリマーを揮発性酸含有物質として作用させていないが、製造時の温度、湿度、時間等を調節することによって、酸塩化ジルコニウム系化合物を揮発性酸含有物質として機能させることも可能である。

【0183】

【発明の効果】

本発明により、インク吸収性が高く、高湿下における滲み耐性が良好で、かつ微小表面欠陥、ひび割れ故障等の品質低下がなく、長時間にわたって安定した品質を維持して製造できるインクジェット記録材料及びインクジェット記録材料の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、インク吸収性が高く、高湿下における滲み耐性が良好で、かつ微小表面欠陥、ひび割れ故障等の品質低下がなく、長時間にわたって安定した品質を維持して製造できるインクジェット記録材料及びインクジェット記録材料の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、無機微粒子及びヒドロキシル基を有する親水性高分子を含有するインク受容層を有するインクジェット記録材料において、該インク受容層が、揮発性酸またはその塩と、水溶性多価金属化合物とを含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 3 5 0 0 4
受付番号	5 0 3 0 0 2 2 8 3 0 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 2 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 3 5 0 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社